

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
24 décembre 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/106054 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : B05D 1/38,
C08J 5/12, 7/04(74) Mandataires : FLEURANCE, Raphaël etc.; Cabinet
Plasseraud, 84, rue d'Amsterdam, F-75440 Paris Cedex 09
(FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR03/01831

(22) Date de dépôt international : 17 juin 2003 (17.06.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

02/07445 17 juin 2002 (17.06.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92100 Boulogne-Billancourt (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : HOWE, Fa-
bienne [FR/FR]; 15, rue Jean Moulin, F-69300 Caluire
(FR); POUCHELON, Alain [FR/FR]; 2, rue G. Courte-
line, F-69330 Meyzieu (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AS ASSEMBLY COMPRISING SEVERAL MUTUALLY FIRMLY ADHERING AD-
DITION-POLYMERIZED SILICONE ELEMENTS(54) Titre : PROCEDE DE REALISATION D'UN ENSEMBLE COMPRENANT PLUSIEURS ELEMENTS EN SILICONE RE-
TICULES PAR POLYADDITION ADHERANT FERMEMENT LES UNS AUX AUTRES(57) Abstract: The invention concerns a method for producing an assembly comprising several silicone elements crosslinked by
polyaddition of $\equiv\text{Si-H}$ units on $\equiv\text{Si-alkenyl}$ (preferably $\equiv\text{Si-vinyl}$) units, said elements adhering firmly to each other, without deter-
iorating the mechanical properties of the crosslinked silicone elements. Said method essentially comprises the following steps: (I)
forming (first coating) a silicone element (i) using a liquid silicone preparation (i) comprising polyorganosiloxanes (POS) (A)- with
 $\equiv\text{Si-vinyl}$ units, POS (B) with $\equiv\text{Si-H}$ units, a platinum catalyst (C), optionally a POS $\equiv\text{Si-vinyl}$ resin (D), optionally a crosslinkage
inhibitor (E), optionally an adherence promoter (F), optionally a mineral filler (G), optionally a functional additive (H) for provid-
ing specific properties; (II) crosslinking such that (i) has an unreacted surface vinyl-residue density (DS) per nm^2 : $0.0100 \geq \text{DS} \geq$
 0.0400 ; (III) optionally repeating steps (I) and (II) n times (n being a positive integer), so as to obtain n mutually adhering elements
(i); (IV) forming (second coating) a silicone element (ii) with a silicone liquid preparation (ii) of the same type as described above;
(V) crosslinking to obtain crosslinked (ii) adhering to (i). The invention is useful for producing multilayer silicone coatings.(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de réalisation d'un ensemble comprenant plusieurs éléments en silicone réticulés
par polyaddition de motifs $\equiv\text{Si-H}$ sur des motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-vinyle}$), ces éléments adhérant fermement les uns
aux autres, sans nuire aux propriétés mécaniques des éléments en silicone réticulés. Ce procédé comprend les étapes essentielles
suivantes: (I) mise en forme (1^{er} couchage) d'un élément en silicone (i) à l'aide d'une préparation silicone liquide (i) comprenant
des polyorganosiloxanes (POS) -A- à motifs $\equiv\text{Si-vinyle}$, des (POS) -B- à motifs $\equiv\text{Si-H}$, un catalyseur -C- au Platine-, éventuelle-
ment une résine POS -D- $\equiv\text{Si-vinyle}$, éventuellement un inhibiteur de réticulation -E-, éventuellement un promoteur d'adhérence -F-,
éventuellement une charge minérale -G-, éventuellement un additif fonctionnel -H- pour conférer des propriétés spécifiques; (II)
réticulation de telle sorte que (i) présente une densité surfacique DS en Vinyle- résiduels n'ayant pas réagi, par nm^2 : $0,0100 \geq \text{DS} \geq$
 $0,0040$; (III) éventuelle répétition des étapes (I) et (II) n (nombre entier positif) fois, de manière à obtenir n éléments (i) adhérant les
uns aux autres; (IV) mise en forme (2^{ème} couchage) d'un élément en silicone (ii) avec une préparation silicone liquide (ii) du même
type que celle décrite ci-dessus; (V) réticulation pour obtenir (ii) réticulé adhérent à (i). Application à la réalisation de revêtements
silicones multicouches.

WO 03/106054 A1



— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

**PROCEDE DE REALISATION D'UN ENSEMBLE COMPRENANT PLUSIEURS
ELEMENTS EN SILICONE RETICULES PAR POLYADDITION ADHERANT
FERMEMENT LES UNS AUX AUTRES**

5 Le domaine de l'invention est celui des articles réalisés en élastomère silicone réticulé par polyaddition de motifs $\equiv\text{Si-H}$ sur des motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-Vinyle}$) appartenant à des polyorganosiloxanes (POS).

 Les préparations silicones liquides permettant d'obtenir ces éléments réticulés sont notamment :

- 10 o des compositions POS vulcanisables par polyaddition, à température ambiante (avec une activation possible à température plus élevée) bicomposantes (RTV II) voire présentées en monocomposant (RTV), présentant avantageusement une viscosité à 25°C au plus égale à 200.000 mPa.s, de préférence comprise entre 10 et 50.000 mPa.s;
- 15 o des compositions POS vulcanisables par polyaddition, à la chaleur, bicomposantes voire monocomposantes, dénommées LSR et présentant avantageusement une viscosité à 25°C comprise entre 100 et 500.000 mPa.s;
- o des compositions POS vulcanisables par polyaddition, à la chaleur (EVC), présentant une consistance caoutchouteuse avec une viscosité à 25°C
- 20 notablement supérieure à 1 million de mPa.s.

 En particulier, on s'intéresse dans le cadre de l'invention à des compositions pour la réalisation d'articles comprenant plusieurs éléments en silicone mis en forme et réticulés de manière distincte et destinés à être solidaires les uns des autres.

25 Le problème majeur sous-jacent à de tels articles est celui de l'adhérence silicone/silicone. En effet, par nature un élastomère silicone est anti-adhérent, d'où la difficulté de solidariser l'une à l'autre deux couches ou deux masses d'élastomère silicone réticulé.

30 Ce problème d'adhérence silicone /silicone est particulièrement aigu dans les applications des élastomères silicone comme revêtement multicouche, par exemple de protection ou de renfort mécanique de différents supports souples, par exemple des supports fibreux, tissés ou non.

35 En effet, même si généralement les enductions silicone sont monocouches pour des raisons économiques évidentes, il est des applications qui exigent une résistance à de très fortes sollicitations sur de très longues durées de vie et donc des revêtements silicone multicouches.

Il en est notamment ainsi de l'application relative à la fabrication de sacs de protection individuelle d'occupant de véhicules, dénommés également "airbags".

Traditionnellement, ces derniers sont formés par une toile en fibre synthétique, par exemple en polyamide (Nylon[®]), recouverte sur au moins l'une de ces faces d'une couche ou d'un revêtement de protection (composite) est dicté par le fait que les gaz libérés par le générateur de gaz en cas de choc, sont extrêmement chauds et contiennent des particules incandescentes susceptibles d'endommager le sac en polyamide.

La couche de protection interne en élastomère doit donc être particulièrement résistante aux hautes températures et aux contraintes mécaniques.

Il importe également que ce revêtement élastomère se présente sous la forme d'un film fin, uniforme et parfaitement adhérent au support en tissu synthétique, formant les parois de "l'airbag".

Une autre aptitude qui s'impose au revêtement élastomère est celle de la tenue au vieillissement, i.e. de la préservation dans le temps des propriétés thermiques, mécaniques et d'adhésion. Le composite doit donc offrir une très bonne résistance à la fatigue et ce pendant toute la durée de vie de l'"airbag", c'est à dire de l'ordre de 15 ans. Cette résistance à la fatigue est, dans la profession, jugée par le test "Scrub" qui opère par froissements répétés du tissu ; celui-ci doit couramment résister à près de 1000 froissements sans présenter de défauts d'adhérence entre silicone et textile et le cas échéant entre les diverses couches de silicone. Cette dernière propriété requiert généralement de complexes artifices de formulation et de mise en œuvre.

Dans un autre domaine, celui du moulage de grandes pièces techniques, l'adhérence entre deux massifs de silicone est aussi une propriété délicate à obtenir. Ce cas correspond par exemple au cas de grandes pièces moulées qui ne peuvent être obtenues en une coulée unique voire aussi à la réparation de moules ou de pièces endommagés. Il faut alors bien souvent avoir recours à des traitements qui malgré la complexité qu'ils engendrent n'offrent jamais l'assurance de la réussite.

Dans cet état de la technique, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de proposer une solution avantageuse et performante au problème du manque d'adhérence silicone/silicone dans des ensembles comprenant plusieurs éléments en élastomère silicone réticulé, ces ensembles pouvant être des composites -support souple (e.g. tissu, grille ou film plastique)/revêtement silicone élastomère multicouche, ou des articles plus massifs comportant un premier bloc de silicone élastomère RTV, EVC ou LSR réticulé, destiné à adhérer à plus ou moins longue échéance avec une ou plusieurs couches ou pièces de même nature que ce premier bloc (e.g. articles moulés ou moules).

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de réalisation d'un ensemble comprenant plusieurs éléments en silicone réticulés par polyaddition de motifs $\equiv\text{Si-H}$ sur des motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-vinyle}$), ces éléments adhérant fermement les uns aux autres, sans nuire aux propriétés mécaniques des éléments en silicone réticulés.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de réalisation d'un ensemble comprenant plusieurs éléments en silicone réticulés par polyaddition de motifs $\equiv\text{Si-H}$ sur des motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-vinyle}$), ces éléments adhérant fermement les uns aux autres, sans nuire aux propriétés d'hydrofugation et/ou d'oléophobie des éléments en silicone réticulés, exploitées dans certaines applications.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de réalisation d'un ensemble comprenant plusieurs éléments en silicone réticulés par polyaddition de motifs $\equiv\text{Si-H}$ sur des motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-vinyle}$), ces éléments adhérant fermement les uns aux autres, sans nuire aux qualités esthétiques des éléments en silicone réticulés, exploitées dans certaines applications.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir une déclinaison du procédé visé au paragraphe précédent et consistant en un procédé d'enduction multicouche d'un support souple (notamment fibreux ou polymère, e.g. textile) à l'aide de compositions élastomères silicones réticulables, permettant la fabrication de composites dans lesquels le multicouche adhère parfaitement au support souple et présente une structure homogène et cohérente, peu ou pas sujette à la délamination des couches d'élastomère silicone réticulé qui adhèrent bien les unes aux autres.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir une déclinaison du procédé visé au paragraphe précédent et consistant en un procédé de moulage discontinu de pièces en silicone, parfaitement collées les unes aux autres, au point de ne former in fine qu'un ensemble cohérent et homogène sur le plan physique.

Un autre objectif visé par les inventeurs a été la mise au point de compositions silicones adaptées à la réalisation d'un composite constitué par un support souple (notamment fibreux ou polymère, e.g. textile) revêtu d'une enduction multicouche en élastomère silicone réticulé, ladite enduction multicouche adhérant parfaitement au support et comprenant des couches en silicone réticulé adhérant également parfaitement les unes aux autres et donc n'étant que peu ou pas sujettes à la délamination.

Un autre objectif visé par les inventeurs a été la mise au point de compositions silicones adaptées à la réalisation d'un composite constitué par un support souple (notamment fibreux ou polymère, e.g. textile) revêtu d'une enduction multicouche en élastomère silicone réticulé, caractérisée par une bonne cohésion, de bonnes propriétés mécaniques, une bonne résistance à la froissabilité (test "scrub"), de bonnes propriétés

d'hydrofugation/oléophobisation, un bel aspect, et , sur sa ou ses faces externes des propriétés d'anti-adhérence.

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne tout d'abord un procédé de réalisation d'un ensemble comprenant plusieurs éléments en silicone réticulés par polyaddition de motifs $\equiv\text{Si-H}$ sur des motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-vinyle}$), ces éléments adhérant fermement les uns aux autres, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes essentielles suivantes :

- 10 - (I) mise en forme d'un élément en silicone (i) à l'aide d'une préparation silicone liquide (i) comprenant :
 - des polyorganosiloxanes (POS) -A- à motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-vinyle}$),
 - des polyorganosiloxanes (POS) -B- à motifs $\equiv\text{Si-H}$,
 - 15 • au moins un catalyseur -C- métallique –de préférence au Platine-,
 - éventuellement au moins une résine POS -D- porteuse de motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-vinyle}$),
 - éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation –E-,
 - éventuellement au moins un promoteur d'adhérence –F-,
 - 20 • éventuellement au moins une charge minérale –G-,
 - éventuellement au moins un additif fonctionnel pour conférer des propriétés spécifiques –H-,
- 25 - (II) réticulation de la préparation silicone liquide (i) mise en forme à l'étape (I), la composition de cette préparation et les conditions de réticulation étant choisies de telle sorte que l'élément silicone réticulé (i) présente une densité surfacique DS en groupements alcényle –de préférence Vinyle- ou hydrogène, résiduels n'ayant pas réagi, par nanomètre carré définie comme suit:
$$\text{DS} \geq 0,0015$$
$$\text{DS} \geq 0,0030$$

30 de préférence

$$\text{et plus préférentiellement encore } 0,0100 \geq \text{DS} \geq 0,0040$$
- (III) éventuelle répétition des étapes (I) et (II) n (nombre entier positif) fois, de manière à obtenir n éléments (i) adhérant les uns aux autres,
- 35 - (IV) mise en forme d'un élément en silicone (ii) consistant à mettre en contact l'élément ou le dernier élément en silicone réticulé (i) avec une préparation silicone liquide (ii) comprenant :

- des polyorganosiloxanes (POS) -A'- à motifs $\equiv\text{Si}$ -alcényle (de préférence $\equiv\text{Si}$ -vinyle),
- des polyorganosiloxanes (POS) -B'- à motifs $\equiv\text{Si}$ -H,
- au moins un catalyseur -C'- métallique –de préférence au Platine-,
- 5 • éventuellement au moins une résine POS -D'- porteuse de motifs $\equiv\text{Si}$ -alcényle (de préférence $\equiv\text{Si}$ -vinyle),
- éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation -E'-,
- éventuellement au moins un promoteur d'adhérence -F'-,
- éventuellement au moins une charge minérale -G'-,
- 10 • éventuellement au moins un additif fonctionnel pour conférer des propriétés spécifiques -H'-,

- (V) réticulation de la préparation silicone liquide (ii) mise en forme à l'étape (III) pour obtenir l'élément en silicone réticulé (ii) adhérent à l'élément ou au dernier élément (i).

15 Il est du mérite des inventeurs d'avoir mis en œuvre dans un mode opératoire façonnage/réticulation séquentiel des formulations, spécifiques et judicieusement sélectionnées, de préparations liquides POS réticulables par polyaddition (hydrosilylation) en élastomères silicone et propres à conférer à l'élément en silicone réticulé (i) qu'elles
20 permettent de confectionner, des propriétés de surface telles qu'elles permettent un excellent ancrage d'un autre élément en silicone réticulé obtenu de la même façon que l'élément (i) avec une préparation POS liquide réticulable (ii) de nature identique ou différente à la préparation (i).

25 La composition POS (i) comprenant les composants ABC (éventuellement DEFG) de l'étape (I) détermine la force de la liaison avec l'élément silicone réticulé (i) ou (ii) qui viendra subséquemment en contact avec l'élément (i) réalisé à partir de cette composition POS (i) comprenant les composants ABC (éventuellement DEFG).

30 L'invention permet de réaliser des ensembles d'éléments différenciés, et en particulier des stratifiés, en élastomère silicone réticulés qui sont cohésifs et qui présentent par ailleurs d'excellentes propriétés mécaniques, d'hydrofugation/oléophobisation, d'anti-adhérence superficielle et l'aspect conventionnel des compositions silicones.

La composante économique ne s'en trouve pas sacrifiée pour autant.

35 Même dans le cas où l'élément extérieur (ii) de l'ensemble en silicone réticulé comprendrait la composition (i) promotrice d'adhérence silicone/silicone, les propriétés d'anti-adhérence vis à vis d'autres matériaux sont préservées.

La densité surfacique DS en groupements réactifs résiduels se définit par le nombre de ces groupements par unité de surface dans la couche superficielle extrême du matériau considéré. Dans le cas des silicones, la couche monomoléculaire est épaisse de 0,75 nm.

- 5 La densité surfacique DS résulte dès lors de la pondération des résultats d'une analyse à caractère volumique au prorata des épaisseurs considérées. On exprimera ainsi cette teneur en :

$$\text{Nombre de groupements} / \text{nm}^2$$

- 10 La méthode de mesure de DS de référence est donnée ci-après.

Suivant une caractéristique préférée du procédé selon l'invention, on sélectionne une préparation silicone liquide (i) dans laquelle le ratio R des motifs $\equiv\text{Si-H}$ sur les motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-Vinyle}$) est défini comme suit :

15
$$R \leq 1$$

de préférence $0,80 \leq R \leq 0,98$.

- 20 Le fait de contrôler la stœchiométrie de réaction d'hydrosilylation des motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-Vinyle}$) par les motifs $\equiv\text{Si-H}$, de manière à générer un résidu de motifs réactifs, notamment en surface, est délicat et avantageux. Ceci est très révélateur de l'activité inventive du procédé selon l'invention.

- 25 Il est préférable que les motifs résiduels soient les motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-Vinyle}$).

- 30 Plusieurs moyens sont envisageables pour enrichir la préparation POS (i) liquide comprenant les composants ABC(éventuellement DEFG) de l'étape (I). Selon une variante avantageuse de l'invention, cette préparation (i) est un mélange de POS alcénylés –de préférence vinylés- et comprend au moins un POS $-\text{A}^\circ$ - hyperalcénylé (de préférence hypervinylé) pourvoyeur de motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-Vinyle}$), dont la teneur est supérieure ou égale à au moins 2% en nombre, de préférence supérieure ou égale au moins 3 %, et, plus préférentiellement encore comprise entre 3 et 10 % en nombre, les motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-Vinyle}$) étant avantageusement essentiellement portés par des motifs siloxyle D : $-\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}-$; [avec R répondant à la même définition que
35 celle donnée pour Z ci-après en légende des formules (1)(2)(3)(4)].

Le procédé selon l'invention se décline avantageusement en un procédé d'enduction silicone stratifiée sur tout support, par exemple tissu, non tissé, film polymère..... Un tel procédé peut être caractérisé :

- o en ce que l'ensemble réalisé comporte un support –de préférence souple- et plusieurs
5 éléments en silicone réticulé formant un revêtement multicouche adhérent sur le support ;
- o et en ce que :
 - l'étape (I) consiste en une application de la préparation silicone liquide (i) sur le support pour former une couche de silicone réticulé (i),
 - 10 • et l'étape (IV) consiste en une application de la préparation silicone liquide (ii) sur la couche ou la dernière couche de silicone réticulé (i) et porteuse de groupements réactifs résiduels en surface, pour former une couche de silicone réticulé (ii).

15 Dans le cas où l'on a affaire à des éléments en silicone réticulé massiques, on ne parlera plus alors de couches superposées, mais de pièces assemblées les unes aux autres. Selon une variante, il peut s'agir d'un procédé de moulage discontinu (par exemple de gros articles). Dans ce cas, l'ensemble réalisé est un objet moulé en silicone. Selon une autre variante, il peut s'agir du processus de réalisation d'un moule en silicone en plusieurs étapes (ou réparation d'un moule usagé).

20

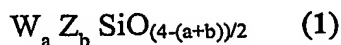
Dans certaines des variantes de la technique selon l'invention, les étapes (IV) et (V) ne sont mises en œuvre qu'après une interruption prolongée du procédé. En effet, l'élément ou le dernier élément (i) en élastomère silicone réticulé (e.g. la couche) obtenu à l'issue des étapes (I) & (II), voire (III) est donc chargé en résidus réactifs en surface. Il est propre
25 à conserver cet état pendant une longue période, de sorte que l'on peut différer l'ancrage de l'élément (e.g. la couche) (ii) subséquent (étapes (IV) & (V)), voire de l'éventuel ou des éventuels (i) supplémentaires. Par "longue période", on entend par exemple jusqu'à une semaine.

30

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, la dernière préparation silicone liquide (ii) est identique ou différente de la ou de la dernière préparation silicone liquide (i) et de préférence différente, et, plus préférentiellement encore exempte de POS hyperalcényle –A°-.

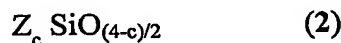
En effet, il peut être intéressant que l'élément silicone réticulé (ii) externe présente des
35 propriétés d'anti-adhérence optimisées, ce qui n'est pas la vocation première d'un élément (e.g. couche) (i) issu de la préparation POS liquide comprenant les composants ABC(DEF G).

Suivant une modalité remarquable de l'invention, les POS (-A- & -A'-) choisis présentent des motifs siloxyle de formule :



5 dans laquelle :

- les symboles W, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alcényle, de préférence un alcényle en C₂-C₆;
- les symboles Z, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent non hydrolysable, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur, éventuellement halogéné et, de préférence choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, ainsi que parmi les groupes aryles,
- a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris entre 1 et 3,
- éventuellement au moins une partie des autres motifs sont des motifs de formule moyenne :



dans laquelle W a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3.

20 Les POS (-A-&-A'-) peuvent être très majoritairement formés de motifs de formule (1) ou peuvent contenir, en outre, des motifs de formule (2). De même, ils peuvent présenter une structure linéaire. Leur degré de polymérisation est, de préférence, compris entre 2 et 5 000.

25 Z est généralement choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle et phényle, 60 % molaire au moins des radicaux Z étant des radicaux méthyle.

Des exemples de motifs siloxyle de formule (1) sont le motif vinyldiméthylsiloxane, le motif vinylphénylméthylsiloxane et le motif vinylsiloxane.

30 Des exemples de motifs siloxyle de formule (2) sont les motifs SiO_{4/2}, diméthylsiloxane, méthylphénylsiloxane, diphénylsiloxane, méthylsiloxane et phénylsiloxane.

Des exemples de POS (-A-&-A'-) sont les diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyle, les copolymères méthylvinyl diméthylpolysiloxanes à extrémités triméthylsilyle, les copolymères méthylvinyl diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyle, les méthylvinylpolysiloxanes cycliques.

35

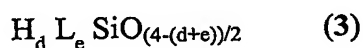
La viscosité dynamique η_d de ce POS (-A-&-A'-) est comprise entre 0,01 et 500 Pa.s, de préférence entre 0,01 et 300 Pa.s.

De préférence, le POS (-A- & -A'-) comprend au moins 95 % de motifs siloxyle D: - $R_2SiO_{2/2}$ avec R répondant à la même définition que Z ou W, ce pourcentage correspondant à un nombre de motifs pour 100 atomes de silicium.

5 De préférence, les motifs alcényles W sont des vinyles portés par des motifs siloxyles D et éventuellement M et/ou T.

En ce qui concerne les POS (-B- & -B'-), les préférés sont choisis parmi ceux comprenant des motifs siloxyle de formule :

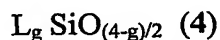
10



dans laquelle :

- les symboles L, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent non hydrolysable, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur, éventuellement halogéné et, de préférence choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, ainsi que parmi les groupes aryles ;
- d est 1 ou 2, e est 0, 1 ou 2 et d + e a une valeur comprise entre 1 et 3 ;
- éventuellement, au moins une partie des autres motifs étant des motifs de formule moyenne :

20



dans laquelle L a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3.

25

A titre d'exemples de POS (-B- & -B'-), on peut citer le poly(diméthylsiloxane) (méthylhydrogénosiloxy) α , ω diméthylhydrogénosiloxane.

Les POS (-B- & -B'-) peuvent être uniquement formés de motifs de formule (1) ou comporte en plus des motifs de formule (2).

30 Les POS (-B- & -B'-) peuvent présenter une structure linéaire, ramifiée, cyclique ou en réseau. Le degré de polymérisation est supérieur ou égal à 2. Plus généralement, il est inférieur à 100.

La viscosité dynamique η_d de ce POS (-B- & -B'-) est comprise entre 5 et 1000 mPa.s, de préférence entre 10 et 500 mPa.s.

Le groupe L a la même signification que le groupe Z ci-dessus.

35

Des exemples de motifs de formule (1) sont : $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$, $HCH_3SiO_{2/2}$, $H(C_6H_5)SiO_{2/2}$.

Les exemples de motifs de formule (2) sont les mêmes que ceux donnés plus haut pour les motifs de formule (2).

Des exemples de POS (-B- & -B'-) sont :

- les diméthylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyle,
- les copolymères à motifs (diméthyl)-(hydrogénométhyl)polysiloxanes à extrémités triméthylsilyle,
- 5 - les copolymères à motifs diméthyl-hydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyle,
- les hydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités triméthylsilyle,
- les hydrogénométhylpolysiloxanes cycliques,
- les résines hydrogénosiloxaniques comportant des motifs siloxyles M : $R_3SiO_{1/2}$,
- 10 Q : $SiO_{4/2}$ et/ou T : $RSiO_{3/2}$, éventuellement D : $-R_2SiO_{2/2}$, avec R = H ou répondant à la même définition que L.

Comme autres exemples de groupes hydrocarbonés Z ou L, monovalents susceptibles d'être présents dans les POS (A & A') / (-B- & -B'-) susvisés, on peut citer: le

15 méthyle, l'éthyle; le n-propyle; l'i-propyle; le n-butyle; i-butyle; t-butyle; chlorométhyle; dichlorométhyle; α -chloroéthyle; α , β -dichloroéthyle; fluorométhyle; difluorométhyle; α , β -difluoroéthyle; trifluoro-3,3,3-propyle; trifluoro cyclopropyle; trifluoro-4,4,4 butyle; hexafluoro-3,3,5,5,5,5 pentyle; β -cyanoéthyle, γ -cyanopropyle; phényle; p-chlorophényle; m-chlorophényle; dichloro-3,5-phényle; trichlorophényle;

20 tétrachlorophényle; o-, p- ou m-tolyle; α , α , α -trifluorotolyle; xylyles comme diméthyle-2,3 phényle; diméthyle-3,4-phényle.

Ces groupements peuvent être éventuellement halogénés, ou bien encore être choisis parmi les radicaux cyanoalkyles.

Les halogènes sont par exemple le fluor, le chlore, le brome et l'iode, de préférence le

25 chlore ou le fluor.

Les POS (A & A') / (-B- & -B'-) peuvent être constitués de mélanges de différentes huiles silicone.

Ces POS (A & A') / (-B- & -B'-) peuvent être :

- 30 o des RTV tels que définis ci-dessus et dans les brevets US-B- 3,220,972; 3,284,406; 3,436,366; 3,697,473; 4,340,709;
- o des LSR tels que définis ci-dessus;
- o ou des EVC tels que définis ci-dessus.

35 De préférence, les groupements alcényle W des POS (-A- & -A'-) et/ou des résines POS (-D- & -D'-) sont des groupements vinyle Vi, portés par des motifs siloxyle D éventuellement M et/ou T.

S'agissant des résines POS (D & D'), on préférera les sélectionner parmi celles, comportant au moins un reste alcényle dans sa structure, et cette résine présente une teneur pondérale en groupe(s) alcényle(s) comprise entre 0,1 et 20 % en poids et, de préférence, entre 0,2 et 10 % en poids.

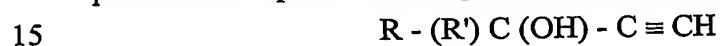
- 5 Ces résines sont des oligomères ou polymères organopolysiloxanes ramifiés bien connus et disponibles dans le commerce. Elles se présentent sous la forme de solutions, de préférence siloxaniques. Elles présentent, dans leur structure, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formule $R'_3SiO_{0,5}$ (motif M), R'_2SiO (motif D), $R'SiO_{1,5}$ (motif T) et SiO_2 (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q.
- 10 Les radicaux R' sont identiques ou différents et sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C_1-C_6 , les radicaux alcényles en C_2-C_4 phényle, trifluoro-3,3,3 propyle. On peut citer par exemple : comme radicaux R' alkyles, les radicaux méthyle, éthyle, isopropyle, tertiobutyle et n-hexyle, et comme radicaux R alcényles, les radicaux vinyliques.
- 15 On doit comprendre que dans les résines POS (D & D') du type précité, une partie des radicaux R' sont des radicaux alcényles.
- Comme exemples d'oligomères ou de polymères organopolysiloxanes ramifiés, on peut citer les résines MQ, les résines MDQ, les résines TD et les résines MDT, les fonctions alcényles pouvant être portées par les motifs M, D et/ou T. Comme exemple de résines qui
- 20 conviennent particulièrement bien, on peut citer les résines MDQ ou MQ vinylées ayant une teneur pondérale en groupes vinyle comprise entre 0,2 et 10 % en poids, ces groupes vinyle étant portés par les motifs M et/ou D.
- Cette résine de structure est avantageusement présente dans une concentration comprise entre 10 et 90 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la composition, de
- 25 préférence entre 20 et 70 % en poids et, plus préférentiellement encore, entre 25 et 60 % en poids.

- La réaction de polyaddition est bien connue par l'homme du métier. On peut d'ailleurs utiliser un catalyseur dans cette réaction. Ce catalyseur peut notamment être
- 30 choisi parmi les composés du platine et du rhodium. On peut, en particulier, utiliser les complexes du platine et d'un produit organique décrit dans les brevets US-A-3 159 601, US-A-3 159 602, US-A-3 220 972 et les brevets européens EP-A-0 057 459, EP-A-0 188 978 et EP-A-0 190 530, les complexes du platine et d'organosiloxanes vinylés décrits dans les brevets US-A-3 419 593, US-A-3 715 334, US-A-3 377 432 et US-A-
- 35 3 814 730. Le catalyseur généralement préféré est le platine. Dans ce cas, la quantité pondérale de catalyseur (c), calculée en poids de platine-métal, est généralement comprise entre 2 et 400 ppm, de préférence entre 5 et 100 ppm basés sur le poids total des POS (A & A'), (B & B').

Dans les systèmes monocomposants, les préparations élastomères silicone comprennent en outre au moins un ralentisseur (E) de la réaction d'addition (inhibiteur de réticulation), choisi parmi les composés suivants :

- 5 - polyorganosiloxanes, avantageusement cycliques et substitués par au moins un alcényle, le tétraméthylvinyltétrasiloxane étant particulièrement préféré,
- la pyridine,
- les phosphines et les phosphites organiques,
- les amides insaturés,
- 10 - les maléates alkylés,
- et les alcools acétyléniques.

Ces alcools acétyléniques, (Cf. FR-B-1 528 464 et FR-A-2 372 874), qui font partie des bloqueurs thermiques de réaction d'hydrosilylation préférés, ont pour formule :



formule dans laquelle :

- R est un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- R' est H ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- les radicaux R, R' et l'atome de carbone situé en α de la triple liaison pouvant
- 20 éventuellement former un cycle ;
- le nombre total d'atomes de carbone contenu dans R et R' étant d'au moins 5, de préférence de 9 à 20.

Lesdits alcools sont, de préférence, choisis parmi ceux présentant un point

25 d'ébullition supérieur à 250 °C. On peut citer à titre d'exemples :

- l'éthynyl-1-cyclohexanol 1 ;
- le méthyl-3 dodécyne-1 ol-3 ;
- le triméthyl-3,7,11 dodécyne-1 ol-3 ;
- le diphényl-1,1 propyne-2 ol-1 ;
- 30 - l'éthyl-3 éthyl-6 nonyne-1 ol-3 ;
- le méthyl-3 pentadécyne-1 ol-3.

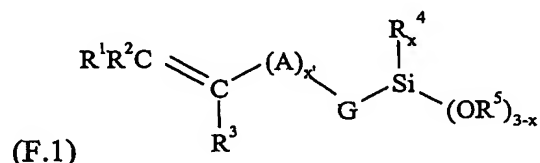
Ces alcools α -acétyléniques sont des produits du commerce.

Un tel ralentisseur (E) est présent à raison de 3 000 ppm au maximum, de

35 préférence à raison de 100 à 2000 ppm par rapport au poids total des organopolysiloxanes (A & A') et (B & B').

Dans un mode de réalisation avantageux du procédé selon l'invention, on peut utiliser un promoteur d'adhérence (F). Ce promoteur d'adhérence (F) peut par exemple comprendre :

(F.1) au moins un organosilane alcoylé répondant à la formule générale suivante :



dans laquelle :

- R^1 , R^2 , R^3 sont des radicaux hydrogénés ou hydrocarbonés identiques ou différents entre eux et représentant l'hydrogène, un alkyle linéaire ramifié en C_1 - C_4 ou un phényle éventuellement substitué par au moins un alkyle en C_1 - C_3 ;
- A est un alkylène linéaire ou ramifié en C_1 - C_4 ;
- G est un lien valenciel ;
- R^4 et R^5 sont des radicaux identiques ou différents et représentent un alkyle en C_1 - C_4 linéaire ou ramifié ;
- $x' = 0$ ou 1 ;
- $x = 0$ à 2 ;

ledit composé (F.1) étant de préférence du vinyltriméthoxysilane (VTMS) ;

(F.2) au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy, ledit composé (F.2) étant de préférence du 3-Glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO) ;

(F.3) au moins un chélate de métal M et/ou un alcoxyde métallique de formule générale $M(OJ)_n$, avec n = valence de M et J = alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_8 , M étant choisi dans le groupe formé par : Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al, Mg, ledit composé (F.3) étant de préférence du titanate de tert.butyle.

Les proportions des (F.1), (F.2) et (F.3), exprimée en % en poids par rapport au total des trois, sont de préférence les suivantes :

$$(F.1) \geq 10,$$

$$(F.2) \geq 10,$$

$$(F.3) \leq 80.$$

Par ailleurs, ce promoteur d'adhérence (F) est de préférence présent à raison de 0,1 à 10 %, de préférence 0,5 à 5 % et plus préférentiellement encore 1 à 2,5 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la préparation.

5 Les préparations utilisées dans le procédé selon l'invention peuvent comprendre une charge (G & G') qui sera de préférence minérale. Elle peut être constituée par des produits choisis parmi les matières siliceuses (ou non).

S'agissant des matières siliceuses, elles peuvent jouer le rôle de charge renforçante ou semi-renforçante.

10 Les charges siliceuses renforçantes sont choisies parmi les silices colloïdales, les poudres de silice de combustion et de précipitation ou leur mélange.

Ces poudres présentent une taille moyenne de particule généralement inférieure à 0,1 μm et une surface spécifique BET supérieure à 50 m^2/g , de préférence comprise entre 100 et 300 m^2/g .

15 Les charges siliceuses semi-renforçantes telles que des terres de diatomées ou du quartz broyé, peuvent être également employées.

En ce qui concerne les matières minérales non siliceuses, elles peuvent intervenir comme charge minérale semi-renforçante ou de bourrage. Des exemples de ces charges non siliceuses utilisables seules ou en mélange sont le noir de carbone, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'alumine hydratée, la vermiculite expansée, la zirconite, un
20 zirconate, la vermiculite non expansée, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, le mica, le talc, l'oxyde de fer, le sulfate de baryum et la chaux éteinte. Ces charges ont une granulométrie généralement comprise entre 0,1 et 300 μm et une surface BET inférieure à 100 m^2/g .

25 De façon pratique mais non limitative, la charge employée est une silice.

La charge peut être traitée à l'aide de tout agent de compatibilisation approprié et notamment l'hexaméthylidisilazane. Pour plus de détails à cet égard, on peut se référer par exemple au brevet FR-B-2 764 894.

30 Sur le plan pondéral, pour les charges renforçantes, on préfère mettre en œuvre une quantité de charge comprise entre 5 et 35, de préférence entre 7 et 30 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la préparation. Les charges non renforçantes peuvent être utilisées à plus forte teneur.

35 Concernant les additifs fonctionnels (H) susceptibles d'être mise en œuvre, il peut s'agir de produits couvrants tels que par exemple des pigments/colorants ou des stabilisants.

Dans le procédé selon l'invention, on peut également utiliser un système bicomposant précurseur des préparations. Ce système bicomposant est caractérisé :

- en ce qu'il se présente en deux parties P1 et P2 distinctes destinées à être mélangées pour former la composition en ce que l'une de ces parties P1 et P2 comprend le catalyseur (C) et une seule espèce (A ou A') ou (B ou B') de polyorganosiloxane; et
- en ce que la partie P1 ou P2 contenant le polyorganosiloxane (B ou B') est exempte de composé (F.3) du promoteur (F).

C'est ainsi que la composition peut, par exemple, être constituée d'une partie A comprenant les composés (F.1) et (F.2) tandis que la partie P2 contient le composé (d.3).

Pour obtenir la composition élastomère silicone bicomposant P1 - P2.

Dans le cas où une charge est mise en oeuvre, il est avantageux de préparer tout d'abord un empâtage primaire en mélangeant une charge minérale, au moins une partie du POS (B ou B'), ainsi qu'au moins une partie du polyorganosiloxane (A ou A').

Cet empâtage sert de base pour obtenir, d'une part, une partie A résultant du mélange de ce dernier avec le polyorganosiloxane (B ou B') éventuellement un inhibiteur de réticulation et enfin les composés (F.1) et (F.2) du promoteur (F). La partie P1 est réalisée par mélange d'une partie de l'empâtage visé ci-dessus et de polyorganosiloxane (A ou A'), de catalyseur (Pt) et de composés (F.3) du promoteur (F).

La viscosité des parties P1 et P2 et de leur mélange peut être ajustée en jouant sur les quantités des constituants et en choisissant les polyorganosiloxanes de viscosité différente.

Dans le cas où un ou plusieurs additifs fonctionnels (H) sont employés, ils sont répartis dans les parties P1 et P2 selon leur affinité avec le contenu de P1 et P2.

Une fois mélangées l'une à l'autre les parties P1 et P2 forment une préparation élastomère silicone (RTV-2) prête à l'emploi, qui peut être par exemple appliquée sur un support par tout moyen d'imprégnation approprié (par exemple foulardage), et éventuellement tout moyen d'enduction approprié (par exemple racle ou cylindre).

La réticulation de la composition silicone liquide (fluide) appliquée sur le support à revêtir, est généralement activée par exemple en chauffant le support imprégné, voire revêtu, à une température comprise entre 50 et 200°C, en tenant bien évidemment compte de la résistance maximale du support à la chaleur.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention vise également une formulation silicone liquide, qui est utilisable notamment comme préparation silicone liquide (i) dans le procédé tel que décrit ci-dessus, et qui comprend :

- 5 • des polyorganosiloxanes (POS) -A- à motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-vinyle}$),
- des polyorganosiloxanes (POS) -B- à motifs $\equiv\text{Si-H}$,
- au moins catalyseur -C- métallique –de préférence au Platine-,
- éventuellement au moins une résine POS -D- porteuse de motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-vinyle}$),
- 10 • éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation -E-,
- éventuellement au moins un promoteur d'adhérence -F-,
- éventuellement au moins une charge minérale -G-,
- éventuellement au moins un additif fonctionnel -H- pour conférer des propriétés spécifiques;
- 15 caractérisée par un ratio R des motifs $\equiv\text{Si-H}$ sur les motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-Vinyle}$) défini comme suit :

$$R \leq 1$$

$$\text{de préférence } 0,80 \leq R \leq 0,98.$$

- 20 Avantageusement, cette formulation a une teneur en motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-Vinyle}$) est supérieure ou égale à au moins 2% en nombre, de préférence supérieure ou égale au moins 3 %, et, plus préférentiellement encore comprise entre 2 et 10 % en nombre, les motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-Vinyle}$) étant avantageusement essentiellement
- 25 portés par des motifs siloxyle D : $-\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}-$.

Les composants -A- à -H- de cette formulation répondent à la même définition que celle donnée ci-dessus en référence à la description de la préparation silicone liquide (i) mise en œuvre dans le procédé selon l'invention.

30

Un autre objet de l'invention est constitué par un composite ou un revêtement élastomère silicone réticulé multicouche susceptible d'être obtenu par le procédé défini ci-dessus, caractérisé en ce qu'il présente une résistance à la délamination de ses couches, mesurée selon un test T, supérieure à 1 N/cm, de préférence supérieure à 2 N/cm et plus

35 préférentiellement encore supérieure à 3 N/cm.

A la connaissance des inventeurs, des valeurs de résistance à la délamination aussi élevées n'ont jamais été atteintes pour un composite de ce type.

Le procédé selon l'invention n'est pas limité à deux étapes d'application et de réticulation des compositions de silicone pour obtenir des composites ayant uniquement deux couches d'élastomère silicone. Il est en effet entendu que les étapes d'application et de réticulation (III) et (IV) peuvent se répéter autant que nécessaire, pour l'obtention du nombre de couches d'élastomère silicone désirées.

Toutes les viscosités dont il est question dans la présente demande, correspondent à une grandeur de viscosité dynamique à 25°C, c'est-à-dire la viscosité dynamique qui est mesurée, de manière connue en soi, à un gradient de vitesse de cisaillement suffisamment faible pour que la viscosité mesurée soit indépendante du gradient de vitesse.

Les exemples, qui suivent ont pour vocation d'illustrer des modes de réalisation particuliers de l'invention sans pour autant limiter la portée de l'invention à ces simples modes de réalisations.

EXEMPLE I :

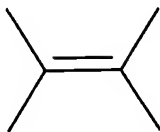
PREPARATION D'UNE COMPOSITION DE SILICONE DE REFERENCE

Dans un réacteur à température ambiante, on mélange progressivement, dans les proportions indiquées ci-après (parties en poids) :

- 47,7 parties d'une résine M M(Vi) D(Vi) DQ contenant env. 0.6% de Vi ;
- 30,6 parties de PDMS α,ω diMeVi de viscosité 100 Pa.s contenant env. 0.08% de Vi ;
- 15 parties de PDMS α,ω diMeVi de viscosité 10 Pa.s contenant env. 0.135% de Vi ;
- 5 parties de poly (diMe) (Mehydrogénosiloxy) α,ω diMehydrogéné siloxy, de viscosité 25mPa.s et contenant 20% de SiH ;
- 0,023 parties d'éthynylcyclohexanol ;
- 0,91 parties de vinyltriméthoxysilane ;
- 0,91 parties de 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane ;
- 0,36 parties de titanate de butyle ;
- 0,02 parties de catalyseur de réticulation au platine Karstedt.

Dans la composition ci-dessus :

- Vi est le groupe vinyle, nom d'usage dans le métier pour désigner l'alcényle en C_2 de formule :



- et Me désigne le groupe méthyle.

5

EXEMPLE II :

PREPARATIONS DE COMPOSITIONS DE SILICONE SELON L'INVENTION ET TESTS SUR CES COMPOSITIONS

10

Dans un réacteur à température ambiante, on mélange progressivement, dans les proportions indiquées ci-après (parties en poids) :

Préparation 1 selon l'invention

1. 58,6 parties d'une résine M M(Vi) D(Vi) DQ contenant env. 0.6% de Vi ;
2. 23,3 parties de PDMS α,ω diMeVi de viscosité 100 Pa.s contenant env. 0.08% de Vi ;
3. 1,3 parties de PDMS α,ω diMeVi de viscosité 10 Pa.s contenant env. 0.135% de Vi ;
- 20 4. 7,3 parties de PDMS à motifs MeVi de viscosité 400 mPa.s contenant 2,5% de Vi ;
5. 7,3 parties de poly (diMe) (Mehydrogénosiloxy) α,ω diMehydrogéné siloxy, de viscosité 25mPa.s et contenant 20% de SiH ;
6. 0,023 parties d'éthynylcyclohexanol ;
7. 0,91 parties de vinyltriméthoxysilane ;
- 25 8. 0,91 parties de 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane ;
9. 0,36 parties de titanate de butyle ;
10. 0,02 parties de catalyseur de réticulation au platine Karstedt.

Préparation 2 selon l'invention

- 30 Elle est identique à la préparation 1 sauf que la teneur en composant '5.' n'est introduit qu'à hauteur de 4,6 parties.

Préparation 3 selon l'invention

Elle est identique à la préparation 1 sauf que la teneur en composant '5.' n'est introduit qu'à hauteur de 3,7 parties.

5 Préparation 4 selon l'invention

Elle est identique à la préparation 1 sauf que la teneur en composant '5.' n'est introduit qu'à hauteur de 3,2 parties.

Mesure des propriétés mécaniques des préparations de référence et 1 à 4

- 10 Les préparations ci-dessus sont réticulées. On mesure la dureté Shore A, et les caractéristiques ultimes en extension selon les tests et normes connues et couramment mises en œuvre et par l'homme du métier. Les résultats sont présentés dans le tableau I ci-dessous.

15

Tableau 1

	Référence	1	2	3	4
Dureté Shore A	23	38	30	20	12
Allongement rupture (%)	195	145	155	125	165
Résistance rupture (MPa)	1,5	4,5	3,6	0,9	0,7

Mesure de la densité surfacique des préparations 1-4

- 20 La densité surfacique en groupements réactifs résiduels se définit par le nombre de ces groupements par unité de surface dans la couche superficielle extrême du matériau considéré. Dans le cas des silicones, la couche monomoléculaire est épaisse de 0,75 nm.

- 25 La densité surfacique résulte dès lors de la pondération des résultats d'une analyse à caractère volumique au prorata des épaisseurs considérées. On exprimera ainsi cette teneur en :

$$\text{nb groupements} / \text{nm}^2$$

- 30 Toute méthode d'analyse pertinente peut convenir à l'expression du résultat : méthodes chimiques comme méthodes spectrales.

Dans la pratique des pastilles de 1cm² ont été découpés dans les premières enductions réticulées déposées sur film polyester et une analyse chimique de ces pastilles a été pratiquée en procédant les étapes suivantes :

- attaque par le silicate d'éthyle au reflux
- 5 - identification et dosage des fragments résultants par chromatographie en phase gaz.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2 ci-dessous :

10

Tableau 2

	Préparation de référence	Préparation 1	Préparation 4
Groupements vinyles dans la prise (µg ; masse 27)	1,5	3,1	1,06
Densité surfacique (groupements/ nm²)	0,005	0,010	0,035

Test de pelage

- 15 Pour conférer un caractère plus général à la mesure de l'adhérence entre les couches de silicone appliquées un test quantitatif de pelage a été mis en œuvre.

Le test choisi opère sur un composite de 2 enductions supportées :

- 20 - une première enduction est appliquée sur un film polyester (PET) ; c'est à dire un film bien plan qui affranchit des effets de rugosité. Cette première enduction est ensuite réticulée thermiquement ;
- une seconde enduction crue et supportée par un tissu polyamide est alors mise au contact de la première. L'ensemble est porté en température pour assurer la réticulation de la seconde couche.

25

Les conditions mises en œuvre sont :

- une première enduction de composition de silicone à hauteur de 50 g/m² sur film polyester ;
- une réticulation d'une minute à 140°C ;
- 30 - une seconde enduction de composition de silicone à hauteur de 100 g/m² sur tissu polyamide 6.6 ;

- contrecollage sur la première couche ;
- réticulation d'une minute sous presse (2 T) à 160°C ;
- mesure de la force de pelage selon une géométrie 180°.

5 Les valeurs mesurées pour la force de pelage sont exprimées en N/ cm

Résultats du test de pelage :

10 Essai de référence

La préparation de référence est appliquée dans les conditions du test de pelage décrit.

La force de pelage mesurée est :

1,0 N/ cm

15 Essai 1

La préparation 1 est appliquée dans les conditions du test de pelage décrit.

La force de pelage mesurée est :

0,7 N/ cm

20 Essai 2

La préparation 2 est appliquée dans les conditions du test de pelage décrit.

La force de pelage mesurée est :

0,9 N/ cm

25 Essai 3

La préparation 3 est appliquée dans les conditions du test de pelage décrit.

La force de pelage mesurée est :

1,3 N/ cm

30 Essai 4

La préparation 4 est appliquée dans les conditions du test de pelage décrit.

La force de pelage mesurée est :

3,1 N/ cm

35 Essai 4 bis

A la différence de l'essai 4, la première couche du complexe –celle déposée sur le film polyester- est la préparation de référence tandis que la seconde couche –celle déposée sur le tissu polyamide- reste la préparation 4.

La force de pelage mesurée est :

1,4 N/ cm

Essai 4 ter

- 5 A la différence de l'essai 4, la première couche du complexe –celle déposée sur le film polyester- reste la préparation 4 mais la seconde couche –celle déposée sur le tissu polyamide- est la préparation de référence

La force de pelage mesurée est :

3,3 N/ cm

REVENDICATIONS

-1- Procédé de réalisation d'un ensemble comprenant plusieurs éléments en silicone réticulés par polyaddition de motifs $\equiv\text{Si-H}$ sur des motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-vinyle}$), ces éléments adhérant fermement les uns aux autres, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes essentielles suivantes :

- (I) mise en forme d'un élément en silicone (i) à l'aide d'une préparation silicone liquide (i) comprenant :

- des polyorganosiloxanes (POS) -A- à motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-vinyle}$),
- des polyorganosiloxanes (POS) -B- à motifs $\equiv\text{Si-H}$,
- au moins un catalyseur -C- métallique –de préférence au Platine-,
- éventuellement au moins une résine POS -D- porteuse de motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-vinyle}$),
- éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation -E-,
- éventuellement au moins un promoteur d'adhérence -F-,
- éventuellement au moins une charge minérale -G-,
- éventuellement au moins un additif fonctionnel pour conférer des propriétés spécifiques -H-;

- (II) réticulation de la préparation silicone liquide (i) mise en forme à l'étape (I), la composition de cette préparation et les conditions de réticulation étant choisies de telle sorte que l'élément silicone réticulé (i) présente une densité surfacique DS en groupements alcényle –de préférence Vinyle- résiduels n'ayant pas réagi, par nm^2 définie comme suit:

$$\text{DS} \geq 0,0015$$

de préférence

$$\text{DS} \geq 0,0030$$

et plus préférentiellement encore $0,0100 \geq \text{DS} \geq 0,0040$

- (III) éventuelle répétition des étapes (I) et (II) n (nombre entier positif) fois, de manière à obtenir n éléments (i) adhérant les uns aux autres,

- (IV) mise en forme d'un élément en silicone (ii) consistant à mettre en contact l'élément ou le dernier élément en silicone réticulé (i) avec une préparation silicone liquide (ii) comprenant :

- des polyorganosiloxanes (POS) -A'- à motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-vinyle}$),

- des polyorganosiloxanes (POS) -B'- à motifs $\equiv\text{Si-H}$,
- au moins un catalyseur -C'- métallique –de préférence au Platine-,
- éventuellement au moins une résine POS -D'- porteuse de motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-vinyle}$),
- 5 • éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation -E'-,
- éventuellement au moins un promoteur d'adhérence -F'-,
- éventuellement au moins une charge minérale -G'-,
- éventuellement au moins un additif fonctionnel pour conférer des propriétés spécifiques -H'-,

10

- (V) réticulation de la préparation silicone liquide (ii) mise en forme à l'étape (III) pour obtenir l'élément en silicone réticulé (ii) adhérent à l'élément ou au dernier élément (i).

15

- 2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on sélectionne une préparation silicone liquide (i) dans laquelle le ratio R des motifs $\equiv\text{Si-H}$ sur les motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-Vinyle}$) est défini comme suit :

$$R \leq 1$$

de préférence $0,80 \leq R \leq 0,98$.

20

- 3- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on sélectionne une préparation silicone liquide (i) comprenant au moins un POS -A- hyperalcényle (de préférence hypervinyle) pourvoyeur de motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-Vinyle}$),
- 25 dont la teneur est supérieure ou égale à au moins 2 % en nombre, de préférence supérieure ou égale au moins 3 % et, plus préférentiellement encore comprise entre 3 et 10 % en nombre,
- les motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-Vinyle}$) étant avantageusement essentiellement portés par des motifs siloxyle D : $-\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}-$.

30

- 4- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé :

- en ce que l'ensemble réalisé comporte un support –de préférence souple- et plusieurs éléments en silicone réticulé formant un revêtement multicouche adhérent sur le support ;
- 35 - et en ce que :
 - l'étape (I) consiste en une application de la préparation silicone liquide (i) sur le support pour former une couche de silicone réticulé (i),

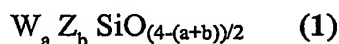
- et l'étape (IV) consiste en une application de la préparation silicone liquide (ii) sur la couche ou la dernière couche de silicone réticulé (i) et porteuse de groupements réactifs résiduels en surface, pour former une couche de silicone réticulé (ii).

5 -5- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'ensemble réalisé est un moule ou un objet moulé en silicone.

10 -6- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les étapes (IV) et (V) ne sont mises en œuvre qu'après une interruption prolongée du procédé.

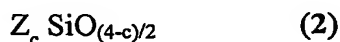
15 -7- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la deuxième et dernière préparation silicone liquide est identique ou différente de la première et de préférence différente, et, plus préférentiellement encore exempte de POS hyperalcényle -A°-.

-8- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel les POS (-A- & -A'-) choisis présentent des motifs siloxyle de formule :



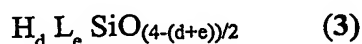
20 dans laquelle :

- les symboles W, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alcényle, de préférence un alcényle en C₂-C₆,
- les symboles Z, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent non hydrolysable, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur, éventuellement halogéné et, de préférence choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, ainsi que parmi les groupes aryles,
- a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris entre 1 et 3,
- éventuellement au moins une partie des autres motifs sont des motifs de formule moyenne :



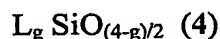
dans laquelle W a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3.

35 -9- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel les POS (-B- & -B'-) choisis présente des motifs siloxyle de formule :



dans laquelle :

- les symboles L, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent non hydrolysable, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur, éventuellement halogéné et, de préférence choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, ainsi que parmi les groupes aryles,
- d est 1 ou 2, e est 0, 1 ou 2 et d + e a une valeur comprise entre 1 et 3,
- éventuellement, au moins une partie des autres motifs étant des motifs de formule moyenne :



dans laquelle L a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3.

-10- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les groupements alcényle W des POS (-A- & -A'-) et/ou des résines POS (-D- & -D'-) sont des groupements vinyle Vi, portés par des motifs siloxyle D éventuellement M et/ou T.

-11- Formulation silicone liquide, qui est utilisable notamment comme préparation silicone liquide (i) dans le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, et qui comprend :

- des polyorganosiloxanes (POS) -A- à motifs $\equiv\text{Si}$ -alcényle (de préférence $\equiv\text{Si}$ -vinyle),
- des polyorganosiloxanes (POS) -B- à motifs $\equiv\text{Si}$ -H,
- au moins catalyseur -C- métallique -de préférence au Platine-,
- éventuellement au moins une résine POS -D- porteuse de motifs $\equiv\text{Si}$ -alcényle (de préférence $\equiv\text{Si}$ -vinyle),
- éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation -E-,
- éventuellement au moins un promoteur d'adhérence -F-,
- éventuellement au moins une charge minérale -G-,
- éventuellement au moins un additif fonctionnel -H- pour conférer des propriétés spécifiques;

caractérisée par un ratio R des motifs $\equiv\text{Si}$ -H sur les motifs $\equiv\text{Si}$ -alcényle (de préférence $\equiv\text{Si}$ -Vinyle) défini comme suit :

$$R \leq 1$$

de préférence $0,80 \leq R \leq 0,98$.

-12- Formulation selon la revendication 10, caractérisée en ce que sa teneur en motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-Vinyle}$) est supérieure ou égale à au moins 2% en nombre, de préférence supérieure ou égale au moins 3 %, et, plus préférentiellement encore comprise entre 2 et 10 % en nombre,

5 les motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-Vinyle}$) étant avantageusement essentiellement portés par des motifs siloxyle D : $-\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}-$.

-13- Revêtement élastomère silicone réticulé multicouche susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il
10 présente une résistance à la délamination de ses couches, mesurée selon un test T, supérieure à 1 N/cm, de préférence supérieure à 2 N/cm et plus préférentiellement encore supérieure à 3 N/cm.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 03/01831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B05D1/38 C08J5/12 C08J7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C08L B05D D06M D06N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 866 164 A (DOW CORNING) 23 September 1998 (1998-09-23) claims 1-12 page 2, line 17 - line 45 page 4, line 9 - line 16 page 6, line 35 - line 48 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 05, 30 April 1998 (1998-04-30) & JP 10 025698 A (FUJIMORI KOGYO KK), 27 January 1998 (1998-01-27) abstract ---	1
A	US 4 874 671 A (TAHARA KAZUTOKI ET AL) 17 October 1989 (1989-10-17) claims 1-8 ---	1
-/--		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 November 2003

Date of mailing of the international search report

25/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/01831

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 647 477 A (BAYER AG) 12 April 1995 (1995-04-12) claims 1-3 ---	1
A	EP 0 431 979 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 12 June 1991 (1991-06-12) claim 1 page 2, line 60 -page 3, line 15 page 3, line 57 -page 5, line 46 ---	1
A	US 4 163 082 A (ROMENESKO DAVID J) 31 July 1979 (1979-07-31) claims 1-8 ---	1
A	GB 2 045 824 A (DOW CORNING LTD) 5 November 1980 (1980-11-05) claims 1-8 page 1, line 24 - line 32 page 1, line 111; claim 128 ---	1
A	EP 0 702 068 A (NIPPON PAINT CO LTD) 20 March 1996 (1996-03-20) claims 1-4 page 3, line 1 - line 4 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/01831

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0866164	A	23-09-1998	BR 9800917 A CN 1210170 A ,B EP 0866164 A1 JP 11001876 A	08-09-1999 10-03-1999 23-09-1998 06-01-1999
JP 10025698	A	27-01-1998	NONE	
US 4874671	A	17-10-1989	JP 1772963 C JP 61244546 A JP 63047620 B GB 2173736 A ,B	14-07-1993 30-10-1986 22-09-1988 22-10-1986
EP 0647477	A	12-04-1995	DE 4333107 A1 EP 0647477 A1 JP 7179631 A	30-03-1995 12-04-1995 18-07-1995
EP 0431979	A	12-06-1991	JP 1916812 C JP 3178433 A JP 6045222 B DE 69022554 D1 DE 69022554 T2 EP 0431979 A2 KR 9504152 B1 US 5279890 A	23-03-1995 02-08-1991 15-06-1994 26-10-1995 21-03-1996 12-06-1991 27-04-1995 18-01-1994
US 4163082	A	31-07-1979	AU 521758 B2 AU 4483179 A BR 7902386 A CA 1116550 A1 DE 2910010 A1 FR 2439628 A1 GB 2032300 A ,B IT 1125455 B JP 1078273 C JP 55084578 A JP 56020909 B NL 7901878 A	29-04-1982 01-05-1980 29-10-1980 19-01-1982 24-04-1980 23-05-1980 08-05-1980 14-05-1986 25-12-1981 25-06-1980 16-05-1981 25-04-1980
GB 2045824	A	05-11-1980	AT 370431 B AT 133880 A CH 643573 A5 DE 3009947 A1 FR 2453193 A1 IT 1130964 B	25-03-1983 15-08-1982 15-06-1984 25-09-1980 31-10-1980 18-06-1986
EP 0702068	A	20-03-1996	JP 8071493 A CA 2157131 A1 EP 0702068 A1 US 5674569 A	19-03-1996 02-03-1996 20-03-1996 07-10-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. Internationale No

PCT/FR 03/01831

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B05D1/38 C08J5/12 C08J7/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08J C08L B05D D06M D06N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 866 164 A (DOW CORNING) 23 septembre 1998 (1998-09-23) revendications 1-12 page 2, ligne 17 - ligne 45 page 4, ligne 9 - ligne 16 page 6, ligne 35 - ligne 48 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 05, 30 avril 1998 (1998-04-30) & JP 10 025698 A (FUJIMORI KOGYO KK), 27 janvier 1998 (1998-01-27) abrégé ---	1
A	US 4 874 671 A (TAHARA KAZUTOKI ET AL) 17 octobre 1989 (1989-10-17) revendications 1-8 ---	1
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 novembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/11/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Depijper, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/01831

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 647 477 A (BAYER AG) 12 avril 1995 (1995-04-12) revendications 1-3 ---	1
A	EP 0 431 979 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 12 juin 1991 (1991-06-12) revendication 1 page 2, ligne 60 -page 3, ligne 15 page 3, ligne 57 -page 5, ligne 46 ---	1
A	US 4 163 082 A (ROMENESKO DAVID J) 31 juillet 1979 (1979-07-31) revendications 1-8 ---	1
A	GB 2 045 824 A (DOW CORNING LTD) 5 novembre 1980 (1980-11-05) revendications 1-8 page 1, ligne 24 - ligne 32 page 1, ligne 111; revendication 128 ---	1
A	EP 0 702 068 A (NIPPON PAINT CO LTD) 20 mars 1996 (1996-03-20) revendications 1-4 page 3, ligne 1 - ligne 4 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

Deposition internationale No

PCT/FR 03/01831

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0866164	A	23-09-1998	BR 9800917 A CN 1210170 A , B EP 0866164 A1 JP 11001876 A	08-09-1999 10-03-1999 23-09-1998 06-01-1999
JP 10025698	A	27-01-1998	AUCUN	
US 4874671	A	17-10-1989	JP 1772963 C JP 61244546 A JP 63047620 B GB 2173736 A , B	14-07-1993 30-10-1986 22-09-1988 22-10-1986
EP 0647477	A	12-04-1995	DE 4333107 A1 EP 0647477 A1 JP 7179631 A	30-03-1995 12-04-1995 18-07-1995
EP 0431979	A	12-06-1991	JP 1916812 C JP 3178433 A JP 6045222 B DE 69022554 D1 DE 69022554 T2 EP 0431979 A2 KR 9504152 B1 US 5279890 A	23-03-1995 02-08-1991 15-06-1994 26-10-1995 21-03-1996 12-06-1991 27-04-1995 18-01-1994
US 4163082	A	31-07-1979	AU 521758 B2 AU 4483179 A BR 7902386 A CA 1116550 A1 DE 2910010 A1 FR 2439628 A1 GB 2032300 A , B IT 1125455 B JP 1078273 C JP 55084578 A JP 56020909 B NL 7901878 A	29-04-1982 01-05-1980 29-10-1980 19-01-1982 24-04-1980 23-05-1980 08-05-1980 14-05-1986 25-12-1981 25-06-1980 16-05-1981 25-04-1980
GB 2045824	A	05-11-1980	AT 370431 B AT 133880 A CH 643573 A5 DE 3009947 A1 FR 2453193 A1 IT 1130964 B	25-03-1983 15-08-1982 15-06-1984 25-09-1980 31-10-1980 18-06-1986
EP 0702068	A	20-03-1996	JP 8071493 A CA 2157131 A1 EP 0702068 A1 US 5674569 A	19-03-1996 02-03-1996 20-03-1996 07-10-1997